

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011111620 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1997-089545/199709

XRAM Acc No: C97-029234

Protective material for semiconductor element for photoelectric conversion e.g. solar cell - comprises resin contg. silane coupling agent with no free material of silane coupling agent, and transparent resin layer, for high reliability avoiding sepn.

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: KATAOKA I; KOMORI A; MORI T; SHIOTSUKA H; YAMADA S

Number of Countries: 010 Number of Patents: 007

Patent Family:

| Patent No         | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 755079         | A2   | 19970122 | EP 96111601 | A    | 19960718 | 199709 B |
| <u>JP 9092759</u> | A    | 19970404 | JP 96181049 | A    | 19960710 | 199724   |
| KR 98009402       | A    | 19980430 | KR 9629283  | A    | 19960719 | 199915   |
| <u>US 6130379</u> | A    | 20001010 | US 96680799 | A    | 19960716 | 200052   |
| <u>KR 210277</u>  | B1   | 19990715 | KR 9629283  | A    | 19960719 | 200102   |
| CN 1158880        | A    | 19970910 | CN 96112256 | A    | 19960719 | 200141   |
| JP 3387741        | B2   | 20030317 | JP 96181049 | A    | 19960710 | 200323   |

Priority Applications (No Type Date): JP 96181049 A 19960710; JP 95182954 A 19950719

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

|           |    |   |    |              |  |
|-----------|----|---|----|--------------|--|
| EP 755079 | A2 | E | 22 | H01L-031/048 |  |
|-----------|----|---|----|--------------|--|

Designated States (Regional): CH DE ES FR IT LI

|            |   |    |             |  |
|------------|---|----|-------------|--|
| JP 9092759 | A | 13 | H01L-023/29 |  |
|------------|---|----|-------------|--|

|             |   |  |             |  |
|-------------|---|--|-------------|--|
| KR 98009402 | A |  | C09D-133/00 |  |
|-------------|---|--|-------------|--|

|            |   |  |              |  |
|------------|---|--|--------------|--|
| US 6130379 | A |  | H01L-031/048 |  |
|------------|---|--|--------------|--|

|           |    |  |             |  |
|-----------|----|--|-------------|--|
| KR 210277 | B1 |  | C09D-005/24 |  |
|-----------|----|--|-------------|--|

|            |   |  |             |  |
|------------|---|--|-------------|--|
| CN 1158880 | A |  | C09K-003/00 |  |
|------------|---|--|-------------|--|

|            |    |    |             |                                  |
|------------|----|----|-------------|----------------------------------|
| JP 3387741 | B2 | 11 | H01L-023/29 | Previous Publ. patent JP 9092759 |
|------------|----|----|-------------|----------------------------------|

Abstract (Basic): EP 755079 A

A protective material comprises a transparent resin layer for a semiconductor element, where the protective material is formed of a resin contg. a silane coupling agent in a state with no free material of the silane coupling agent.

Also claimed are:

(a) a semiconductor element with the protective material including a transparent resin layer; and

(b) a semiconductor device with a protective material including a transparent organic resin layer.

USE - Used for a photoelectric conversion element e.g. a solar cell element as a surface covering material on the light incident side.

ADVANTAGE - The highly reliable surface covering material is free of the occurrence of sepn., has a satisfactory heat resistance and is hardly yellowed, enabling the semiconductor element or device to effect characteristics without being deteriorated, even when repeatedly used over a long period under severe environmental conditions with high temp. and humidity.

Dwg.4/5

Title Terms: PROTECT; MATERIAL; SEMICONDUCTOR; ELEMENT; PHOTOELECTRIC; CONVERT; SOLAR; CELL; COMPRISE; RESIN; CONTAIN; SILANE; COUPLE; AGENT; NO ; FREE; MATERIAL; SILANE; COUPLE; AGENT; TRANSPARENT; RESIN; LAYER; HIGH; RELIABILITY; AVOID; SEPARATE

Derwent Class: A14; A17; A28; A85; E11; L03; U12

International Patent Class (Main): C09D-005/24; C09D-133/00; C09K-003/00;

H01L-023/29; H01L-031/048

International Patent Class (Additional): C08L-101/00; C09D-183/04;  
H01L-023/31; H01L-031/04; H01L-031/042

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M01D; A12-E04; A12-E07C; A12-E11B; E05-E02;  
L03-E05B; L04-C20A

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02B3

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* B414 B614 B713 B720 B721 B731 B741 B751 B760 B831 C017 D022 D130  
F012 F100 H100 H102 H181 H182 H498 H581 H713 H714 H721 J011 J271  
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M250 M262 M272 M281 M283 M311 M312 M313 M314  
M315 M316 M320 M321 M331 M332 M333 M340 M342 M351 M361 M373 M383  
M391 M411 M510 M511 M520 M521 M530 M540 M620 M781 M903 M904 Q140  
Q454 R043 R045 9709-B0801-U 00012 00712

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53  
D58 D82; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41  
F89; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; P1150 ; P1310

\*002\* 018; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53  
D58 D82; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53  
D58 D63 D85 F41 F89; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; P1150 ;  
P0088 ; P0180

\*003\* 018; D00; P0000; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073

\*004\* 018; ND01; Q9999 Q7476 Q7330; Q9999 Q7512; B9999 B4397 B4240; K9870  
K9847 K9790; K9483-R; K9676-R; K9712 K9676; K9745-R; N9999 N6439;  
N9999 N7147 N7034 N7023; B9999 B5243-R B4740; N9999 N6177-R; B9999  
B4239; B9999 B5301 B5298 B5276; B9999 B4273 B4240; B9999 B3849-R  
B3838 B3747; B9999 B4728 B4568; B9999 B3270 B3190; B9999 B4682  
B4568; K9461; K9585 K9483

\*005\* 018; D01 D22-R F47; R05257 G2982 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11  
D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D90 F41 F86 F87; R05221 G2813 D01 D11  
D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D92 F47 F34 F86 F87; R05222 G2813 D01  
D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D89 F47 F34 F86 F87; R05188 G2813  
D01 D11 D10 D24 D22 D32 D42 D50 D77 D91 F47 F86 F87; A999 A033

\*006\* 018; D01 D11 D10 D14 D13 D31 D76 D50 D90; R01455 G1854 G1843 D01  
D11 D10 D50 D88 F73; A999 A157-R

\*007\* 018; R00776 G2084 D01 D23 D22 D31 D41 D50 D77 D86 F71; A999 A180

Ring Index Numbers: 00012; 00712

Generic Compound Numbers: 9709-B0801-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-92759

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 L 23/29             |      |        | H 0 1 L 23/30 | R      |
| 23/31                     |      |        |               | F      |
| 31/04                     |      |        | 31/04         | F      |
| 31/042                    |      |        |               | R      |

審査請求 未請求 請求項の数45 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-181049

(22) 出願日 平成8年(1996)7月10日

(31) 優先権主張番号 特願平7-182954

(32) 優先日 平7(1995)7月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 塩塚 秀則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 森 隆弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 小森 綾子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

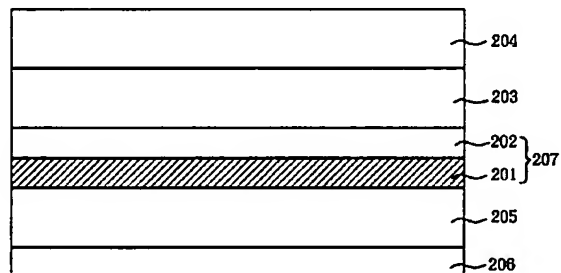
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体素子用保護材、該保護材を有する半導体素子、該素子を有する半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、高温高湿環境下で表面被覆材が長期使用においても樹脂の黄変による光透過性の低下による太陽電池モジュール特性の劣化を最小限にし、半導体装置、とくに光起電力装置などの光電変換装置から剥離のない表面被覆材を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、半導体素子用の保護材において、透明樹脂層の半導体素子用の保護材は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されていることを特徴とする。本発明の半導体素子は、透明樹脂層を有する保護材を有する半導体素子であって、該透明樹脂層は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されていることを特徴とする。本発明の半導体装置は、透明樹脂層と少なくとも該透明樹脂層上に設けられた透明な有機樹脂層を有する保護材を有する半導体装置であって、該透明樹脂層は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されていることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明樹脂層の半導体素子用の保護材は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されている半導体素子用保護材。

【請求項2】 前記シランカップリング剤は一般式  $XSiY_3$  ( $X$ は反応性有機官能基、 $Y$ は加水分解性基)で表される化合物を含む請求項1記載の半導体素子用保護材。

【請求項3】 前記シランカップリング剤はエポキシ系シランカップリング剤を含む請求項1又は2記載の半導体素子用保護材。

【請求項4】 前記保護材はイソシアネートにより架橋されている請求項1乃至3のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項5】 前記保護材はアクリル樹脂を含む請求項1乃至4のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項6】 前記保護材はアクリル樹脂を主成分とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項7】 前記保護材はアクリル樹脂と無機ポリマーとを架橋して形成された樹脂を有する請求項1乃至6のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項8】 前記保護材はアクリル樹脂と無機ポリマーとを架橋して形成された樹脂を主成分とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項9】 前記イソシアネートモノマー体がヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンの少なくともいずれかを含む請求項4乃至8のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項10】 前記イソシアネートのイソシアネート基がεカプロラクタムによりマスクされている請求項4乃至9のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項11】 前記エポキシ系シランカップリング剤はγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの少なくともいずれか1つを有する請求項3乃至10のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項12】 前記半導体素子は光電変換素子である請求項1乃至11のいずれか1項に記載の半導体素子用保護材。

【請求項13】 前記光電変換素子は太陽電池である請求項12記載の半導体素子用保護材。

【請求項14】 透明樹脂層を有する保護材を有する半導体素子であって、該透明樹脂層は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されている半導体素子。

【請求項15】 前記シランカップリング剤は一般式  $XSiY_3$  ( $X$ は反応性有機官能基、 $Y$ は加水分解性基)

で表される化合物を含む請求項14記載の半導体素子。

【請求項16】 前記シランカップリング剤はエポキシ系シランカップリング剤を含む請求項14又は15記載の半導体素子。

【請求項17】 前記透明樹脂層はイソシアネートにより架橋されている請求項14乃至16のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項18】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂を含む請求項14乃至17のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項19】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂を主成分とする請求項14乃至18のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項20】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂と無機ポリマーとを架橋して形成された樹脂を有する請求項14乃至19のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項21】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂と無機ポリマーとを架橋して形成された樹脂を主成分とする請求項14乃至20のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項22】 前記イソシアネートモノマー体がヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンの少なくともいずれかを含む請求項17乃至21のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項23】 前記イソシアネートのイソシアネート基がεカプロラクタムによりマスクされている請求項17乃至22のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項24】 前記エポキシ系シランカップリング剤はγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの少なくともいずれか1つを有する請求項16乃至23のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項25】 前記半導体素子は光電変換素子である請求項14乃至24のいずれか1項に記載の半導体素子。

【請求項26】 前記光電変換素子は太陽電池である請求項25記載の半導体素子。

【請求項27】 透明樹脂層と少なくとも該透明樹脂層上に設けられた透明な有機樹脂層を有する保護材を有する半導体装置であって、該透明樹脂層は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されている半導体装置。

【請求項28】 前記シランカップリング剤は一般式  $XSiY_3$  ( $X$ は反応性有機官能基、 $Y$ は加水分解性基)で表される化合物を含む請求項27記載の半導体装置。

【請求項29】 前記シランカップリング剤はエポキシ系シランカップリング剤を含む請求項27又は28記載の半導体装置。

【請求項30】 前記透明樹脂層はイソシアネートによ

り架橋されている請求項27乃至29のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項31】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂を含む請求項27乃至30のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項32】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂を主成分とする請求項27乃至31のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項33】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂と無機ポリマーとを架橋して形成された樹脂を有する請求項27乃至32のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項34】 前記透明樹脂層はアクリル樹脂と無機ポリマーとを架橋して形成された樹脂を主成分とする請求項27乃至33のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項35】 前記イソシアネートモノマー体がヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンの少なくともいずれかを含む請求項30乃至34のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項36】 前記イソシアネートのイソシアネート基がεカプロラクタムによりマスクされている請求項30乃至35のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項37】 前記エポキシ系シランカップリング剤はα-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、α-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの少なくともいずれか1つを有する請求項29乃至36のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項38】 前記有機樹脂層が熱可塑性のポリオレフィン樹脂から選択される樹脂である請求項27乃至37のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項39】 前記有機樹脂層がエチレン-酢酸ビニール共重合体(EVA)乃至エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)から選択される樹脂である請求項27乃至38のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項40】 前記一般式 $XS_iY_3$ で表されるXがグリシドキシプロピニル基、Yがアルコキシ基である請求項28乃至39のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項41】 前記透明樹脂層がフィルムコートにより形成されたものである請求項27乃至40のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項42】 第一の電極としての導電性基体上に光変換部材としての半導体光活性層、第二の電極としての透明導電層が形成された半導体素子を有する請求項27乃至41のいずれか1項に記載の半導体装置。

【請求項43】 前記半導体光活性層が非単結晶半導体薄膜である請求項42に記載の半導体装置。

【請求項44】 前記非単結晶半導体薄膜がアモルファスシリコンである請求項43に記載の半導体装置。

【請求項45】 前記半導体装置は太陽電池モジュール

である請求項27乃至44のいずれか1項に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体素子用保護材、該保護材を有する半導体素子、該素子を有する半導体装置に関し、更に詳しくは、特に太陽電池のような光電変換素子に代表される半導体素子の表面、光電変換素子における光入射側に設けられる保護材、該保護材を有する半導体素子及び太陽電池モジュールのような該半導体素子を有する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題に対する意識の高まりが、世界的に広がりを見せている。中でも、CO<sub>2</sub>排出に伴う地球の温暖化現象に対する危惧感は深刻で、クリーンなエネルギーへの希求はますます強まってきている。太陽電池は現在のところ、その安全性と扱いやすさから、クリーンなエネルギー源として期待のもてるものだといえることができる。

【0003】太陽電池には様々な形態がある。代表的なものとしては、

- (1) 結晶シリコン太陽電池
- (2) 多結晶シリコン太陽電池
- (3) アモルファスシリコン太陽電池
- (4) 銅インジウムセレンアイド太陽電池
- (5) 化合物半導体太陽電池

などがある。

【0004】更に、これらの太陽電池の中でも、導体金属基板上にシリコンを堆積し、その上に透明導電層を形成したアモルファスシリコン太陽電池を代表とする薄膜太陽電池は、軽量でかつ耐衝撃性、フレキシブル性に富んでいるので、将来の太陽電池モジュール形態として有望視されている。ただし、ガラス基板上にシリコンを堆積する場合と異なり、光入射側表面を透明な被覆材で覆い、太陽電池を保護する必要がある。

【0005】太陽電池などの光電変換素子を含む半導体装置は、表面被覆材として最表面にフッ素樹脂フィルムやフッ素樹脂塗料等を用いた透明なフッ化物重合体薄膜、その内側には種々の熱可塑性透明有機樹脂が用いられてきた。フッ化物重合体は耐候性・撓水性に富んでおり、樹脂の劣化による黄変・白濁あるいは表面の汚れによる光透過率の減少に起因する太陽電池モジュールの変換効率の低下を少なくすることができ、また、熱可塑性透明樹脂は安価であり内部の光起電力素子を保護するための充填材として大量に用いることができる。

【0006】図1はこのような太陽電池モジュールの1例である。図1に於いて、101はフッ化物重合体薄膜層、102は熱可塑性透明有機樹脂層、103は透明薄膜樹脂層、104は光起電力素子、105は絶縁体層、106は太陽電池素子である。この例では光受光面の有

機樹脂と同じフッ化物重合体を裏面にも用いている。

【0007】より具体的には、フッ化物重合体薄膜層101はETFE（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体）フィルム、PVF（ポリフッ化ビニル）フィルム等から好適に選択されるフッ素樹脂フィルムであり、熱可塑性透明有機樹脂102はEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）、EEA（エチレン-アクリル酸エチル共重合体）、ブチラール樹脂等から好適に選ばれ、透明薄膜樹脂層103はアクリル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂と無機ポリマーを架橋してなる樹脂が好適に選択され、絶縁体層105はナイロンフィルム、アルミラミネートテドラフィルムをはじめとする種々の有機樹脂フィルムを用いることができる。

【0008】この例において熱可塑性透明有機樹脂層102は光起電力素子104とフッ素樹脂フィルム101及び絶縁体層105との接着剤としての役割を果たしており、透明薄膜樹脂層103は太陽電池モジュールと外部の電気絶縁性を保ち、熱可塑性透明有機樹脂層102と共に外部からの引っかかり、衝撃から太陽電池を保護する充填材の役割を果たしている。

【0009】太陽電池モジュールの使用用途の一つには屋根に設置する形態が考えられる。この場合、各国で規定された屋根材の規格に合格させる必要がある。その規格の一つにはたとえば燃焼性試験がある。この試験に対しては太陽電池モジュールの封止材に用いられる可燃性樹脂であるEVAの含有量はできるだけ削減することが望まれる。しかし、EVA含有量を単純に減らすだけでは表面被覆材の光起電力素子保護能力も低くなる。

【0010】上述の問題を解決する手段の一つには、表面被覆材中に難燃もしくは不燃性の透明薄膜樹脂層を設け、表面被覆材の光起電力素子保護能力を損なうことなくEVAの厚みを薄くすることにより太陽電池モジュールの燃焼性を一層抑制させる方法がある。これによりたとえばUL1703に規定される燃焼試験でアメリカ合衆国国内で屋根材として採用されるクラスAに分類されることが可能になる。

【0011】透明薄膜樹脂層には、アクリル樹脂、フッ素樹脂などをイソシアネートにより架橋した樹脂などを用いるが、架橋にイソシアネートを用いる塗料には樹脂に予めイソシアネートを混合させる一液型塗料と塗膜形成直前に混合する二液型塗料がある。二液型塗料は塗膜形成直前に混合するために装置が煩雑になり混合後の樹脂のポットライフも短くなるため、一般的には反応性の高いイソシアネート基をブロック体によりマスクし、加熱によりブロック体を解離させ、イソシアネート基を再生し反応させるブロッキングイソシアネートを用いた一液型塗料が用いられている。マスクに用いられるブロック体には、MEKオキシム、εカプロラクタムが汎用されているが、MEKオキシムを使用すると塗膜加熱形成時に塗膜が黄変するため、透明性が求められる用途に使用

される場合には、εカプロラクタムが用いられる。

【0012】このような透明薄膜樹脂層と熱可塑性透明有機樹脂層、例えばEVAを積層し表面被覆を構成しているようなモジュールでは以下のような問題点が生ずる場合があった。

【0013】例えば、太陽電池モジュールが屋外に晒されると、太陽光の直射により光起電力素子の表面温度は65℃以上の高温になり、長期間設置した場合には表面被覆材が黄変する恐れがある。この問題は、モジュール温度がより高温となる屋根材一体の用途ではより顕著となりやすい。

【0014】これは架橋時に解離したブロッキング剤が揮発せず塗膜中に残存しており、それらがEVAの架橋に用いられる過酸化物質やEVAの架橋時に発生する酸などと反応して黄変物質を生成するため、光透過率低下による太陽電池モジュールの特性を低下させる原因となる。

【0015】また、高温高温環境下での長期使用による表面被覆材中および表面被覆材の光起電力素子からの剥離も太陽電池モジュール特性の低下の原因であり、外観上も好ましくない。一般的には樹脂の熱劣化、光劣化による黄変抑制にはヒンダードフェノール系の一次酸化防止剤と、燐系、硫黄系二次酸化防止剤を併用して添加されるが、充分とは言えず、改良が望まれていた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題点を解決するために、高温高温環境下で表面被覆材が長期使用においても樹脂の黄変による光透過性の低下による太陽電池モジュール特性の劣化を最小限にし、半導体装置、とくに光起電力装置などの光電変換装置から剥離のない表面被覆材を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、半導体素子用の保護材において、透明樹脂層の半導体素子用の保護材は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されていることを特徴とする。

【0018】本発明の半導体素子は、透明樹脂層を有する保護材を有する半導体素子であって、該透明樹脂層は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されていることを特徴とする。

【0019】本発明の半導体装置は、透明樹脂層と少なくとも該透明樹脂層上に設けられた透明な有機樹脂層を有する保護材を有する半導体装置であって、該透明樹脂層は少なくともシランカップリング剤を含む樹脂から形成されていることを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明によれば以下の効果が期待できる。

(1)より難燃性の被覆となる。すなわち、被覆樹脂中の可燃性の樹脂量を削減することで、より難燃性の太陽

電池モジュールとすることができる。

(2) 耐熱性に優れた被覆となる。すなわち、塗膜中に残存するブロッキング剤も少なく、高温使用時に表面被覆材に黄変が生じる問題は防止できる。

(3) 防湿性に優れた被覆となる。すなわち、樹脂中に水分が侵入しにくく、湿度による太陽電池特性の低下を抑制できる。

(4) 密着性に優れる。すなわち、高温高湿使用時に表面被覆材が太陽電池から剥がれることによる太陽電池モジュール特性低下を防止できる。

(5) 電気絶縁性に優れた被覆となる。すなわち太陽電池から発生した電流が外部へ漏れることを防止し、湿潤環境下でも外部との電気絶縁性を保つことができる。

#### 【0021】

【実施態様例】図2に本発明の太陽電池モジュールの概略構成図の一例を示す。図2に於いて、201は光起電力素子、202は透明薄膜層（透明樹脂層）、203は表面の透明な充填材（透明な有機高分子樹脂層）、204は最表面に位置する透明なフィルム、205は裏面の充填材、206は裏面被覆フィルム、207は太陽電池素子である。外部からの光は、最表面のフィルム204側から入射し、光起電力素子201に到達し、生じた起電力は出力端子（不図示）より外部に取り出される。

【0022】本発明に於ける光起電力素子201は、例えば導電性基体上に、光変換部材としての半導体光活性層が形成されたものである。その一例としての概略構成図を図3に示す。図3に於いて301は導電性基体、302は裏面反射層、303は半導体光活性層、304は透明導電層、305は集電電極、306a及び306bは出力端子である。

【0023】導電性基体301は、光起電力素子の基体になると同時に、下部電極の役割も果たす。材料としては、シリコン、タンタル、モリブデン、タングステン、ステンレス、アルミニウム、銅、チタン、又はそれらの金属から選択された金属を含む合金、カーボンシート、鉛メッキ銅板、導電層が形成してある樹脂フィルムやセラミックスなどが好適に用いられる。

【0024】上記導電性基体301上には、裏面反射層302として、金属層、あるいは金属酸化物層、あるいは金属層と金属酸化物層を形成しても良い。金属層には、例えば、Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni、又はそれらの金属から選択された金属を含む合金などが好適に用いられ、金属酸化物層には、例えば、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などの導電性酸化物が好適に用いられる。上記金属層及び金属酸化物層の形成方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などを用いることができる。

【0025】また、半導体光活性層303は光電変換を行う部分で、具体的な材料としては、pn接合型多結晶シリコン、pin接合型アモルファスシリコンのような

非単結晶シリコン、あるいはCuInSe<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、GaAs、CdS/Cu<sub>2</sub>S、CdS/CdTe、CdS/InP、CdTe/Cu<sub>2</sub>Teをはじめとする化合物半導体などが挙げられる。上記半導体光活性層303の形成方法としては、多結晶シリコンの場合は溶融シリコンのシート化、あるいは非晶質シリコンの熱処理、アモルファスシリコンの場合はシランガスなどを原料とするプラズマCVD、化合物半導体の場合はイオンプレーティング、イオンビームデポジション、真空蒸着法、スパッタ法、電析法などが好適な方法として用いられる。

【0026】ここで、透明導電層304は太陽電池の上部電極の役目を果たしている。好適に用いられる材料としては、例えば、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO)、ZnO、TiO<sub>2</sub>、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、高濃度不純物ドーパした結晶性半導体層などがある。形成方法としては抵抗加熱蒸着、スパッタ法、スプレー法、CVD法、不純物拡散法等を好適に用いることができる。

【0027】ところで、透明導電層304まで形成した光起電力素子は導電性基体の非平滑性及び／または半導体光活性層成膜時の不均一性により導電性基体と透明導電層が部分的に短絡している場合があり、出力電圧に比例して大きな漏れ電流が流れる状態、すなわち漏れ抵抗（シャント抵抗）が小さい状態にあることがある。そこで、これを修復するため透明導電層を形成した後に欠陥除去処理を施すことは有効である。米国特許第4,729,970号明細書にはこのような欠陥除去についての詳細が述べられている。上述の手法により、光起電力素子のシャント抵抗を1kΩ・cm<sup>2</sup>以上500kΩ・cm<sup>2</sup>以下とすることが望ましく、より望ましくは10kΩ・cm<sup>2</sup>以上500kΩ・cm<sup>2</sup>以下とするのは好ましい。

【0028】透明導電層の上には電流を効率よく集電するために、スプライト状もしくは格子状の集電電極305（グリッド電極）を設けてもよい。集電電極305の具体的な材料としては、例えば、Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni、Cu、Snなどの金属又はこれら金属から選択された金属を含む合金、あるいは銀ペーストや導電性樹脂をはじめとする導電性ペースト等が挙げられる。該集電電極305の形成方法としては、例えば、マスクパターンを用いたスパッタリング、抵抗加熱、CVD法や、全面に金属膜を蒸着した後で不必要な部分をエッチングで取り除きパターンニングする方法、光CVDにより直接グリッド電極パターンを形成する方法、グリッド電極パターンのネガパターンのマスクを形成した後にメッキする方法、導電性ペーストを印刷する方法、印刷した導電性ペーストに金属ワイヤーを必要に応じて半田付けを併用して固定する方法等がある。

【0029】前記導電性ペーストは、通常微粉末状の銀、金、銅、ニッケル、カーボンなどの導電性粒子など



をバインダーポリマーに分散させたものが用いられる。バインダーポリマーとしては、例えば、ポリエステル、エポキシ、アクリル、アルキド、ポリビニルアセテート、ゴム、ウレタン、フェノールなどの樹脂が挙げられる。

【0030】最後に、起電力を取り出すために出力端子306a、306bを導電性基体301と集電電極305とに各々取り付け。出力端子306bは導電性基体301へ銅タブ等の金属体をスポット溶接や半田で接合する方法が取られ、出力端子306aは集電電極305へ金属体を導電性ペーストや半田307によって電氣的に接続する方法が取られる。

【0031】上記の手法で作製した光起電力素子は、所望する電圧あるいは電流に応じて直列か並列に接続される。また、絶縁化した基体上に光起電力素子を集積化して所望の電圧あるいは電流を得ることもできる。

【0032】表面フィルム204は太陽電池モジュールの最表層に位置するため耐候性、撥水性、耐汚染性、機械強度をはじめとして、太陽電池モジュールの屋外暴露における長期信頼性を確保するための性能が必要である。

【0033】本発明に好適に用いられる表面フィルムの材料としては四フッ化エチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、ポリ四フッ化エチレン樹脂(TFE)、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂(CTFE)がある。耐候性の観点ではポリフッ化ビニリデン樹脂が優れているが、耐候性および機械的強度の両立の点では四フッ化エチレン-エチレン共重合体が優れている。

【0034】表面フィルムは充填材樹脂との接着性の改良のために、充填材と接する面側にコロナ処理、プラズマ処理などを行うことが望ましい。また、機械的強度向上のために延伸処理が施してあるフィルムを用いることは好ましい。さらに表面フィルムの外部側表面をSiO<sub>x</sub>蒸着処理することでより優れた耐候性を付与することも可能である。

【0035】充填材203(透明な有機高分子樹脂層)は光起電力素子を樹脂で被覆し、外部環境から素子を保護するために必要である。また、表面フィルムがある場合はフィルムを素子に接着する役割も果たす。したがって、高透明性の他に、耐候性、接着性、耐熱性が要求される。

【0036】例えば、熱可塑性ポリオレフィン樹脂が好ましく、具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸メチル共重合体(EMA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体(EB A)、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体(EM

M)、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体(EE M)、ポリビニルブチラール(PVC)、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、またはアクリル樹脂などが好適な材料として用いられる。これらの樹脂の中で、入手の容易さと経済性の観点からみて好ましいのはEVAとEEAである。

【0037】これら充填材樹脂は熱変形温度が低いために高温下での使用では変形やクリープを起こすことがある。そこで耐熱性や接着性を向上させるために架橋することが好ましい。充填材を架橋する方法としては、一般に、イソシアネート、メラミン、有機過酸化物などである。

【0038】本発明に使用される架橋剤としてはポットライフが十分長いこと、架橋時の架橋反応が速やかなことのほかに、充填材上に表面フィルムが積層されるため、架橋剤からの遊離物がないあるいは微量であることが好ましい。

【0039】加えて熱酸化防止剤や光安定性向上のために、紫外線吸収剤や光酸化防止剤を添加することも可能である。また、光起電力素子と充填材、充填材と表面フィルム104との密着力が不十分である場合にはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤を使用、併用することによりその密着性の改善を計ることができる。

【0040】次に本発明に用いられる透明薄膜層(透明樹脂層)202について以下に詳しく説明する。

【0041】透明薄膜層202は光起電力素子の凹凸を樹脂でコーティングし、外部環境から素子を充填材203とともに保護することはもちろんのこと光起電力素子と外部との電氣的絶縁を保つために設けられている。したがって、上述の充填材203同様、高透明性の他に、耐候性、接着性、耐熱性が要求される。

【0042】好適に用いられる材料としてはアクリル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂を主成分とする樹脂が用いられている。より好ましくはアクリル樹脂と無機ポリマーが架橋された樹脂、アルコキシシラザンなどのシリコン系樹脂、フッ素樹脂等である。

【0043】アクリル樹脂と無機ポリマーを架橋する架橋剤としては、ポットライフが十分長いこと、架橋反応が速やかで架橋剤からの遊離物がないか、あるいは微量であることが好ましい。上記の要求を満たすものとしてはブロッキングイソシアネートである。

【0044】イソシアネートモノマーの化学構造ではトリレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H<sub>6</sub>XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ ジメチルベンジルイソシアネート等があるが、優れた透明性が必要とされる用



途では難黄変型XDI、無黄変型(IPDI、H<sub>6</sub>XDI、HDI)が好ましい。

【0045】上記イソシアネートモノマーは一般にはイソシアネートプレポリマーとして用いられており、テトラメチレンプロパノール(TMP)のアダクト系、ビュレット系、イソシアヌレート系、アルファネイト系に大別される。

【0046】耐候性、耐熱性が求められる用途の場合、TMPアダクト、イソシアヌレートをを用いるのが好ましい。

【0047】また、イソシアネートのブロック剤としては、アセト酢酸エチル、メチルエチルケトン(MEK)オキシムなどのオキシム類、εカプロラクタム等のラクタム類、フェノール類、アルコール類などがあるが、塗膜形成時や高温使用時での塗膜の黄変をなくすためにはεカプロラクタム、アルコールを用いるのが好ましい。

【0048】さらに、高温下での熱安定性を付与するために酸化防止剤が、樹脂分に対して0.05%~1.0%重量部添加されても良い。酸化防止剤の化学構造としてはモノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、燐酸系に大別される。モノフェノール系では2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノールがある。

【0049】ビスフェノール系では2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-(β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ]5-5ウンデカンが挙げられる。

【0050】高分子フェノール系としては1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3'-5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、ビス[(3,3'-ビス-4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グルコールエステル、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2,4,6-(1H,3H-5H)トリオン、トリフェノール(ビタミンE)が知られている。

【0051】一方、硫黄系ではジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステ

アリルチオプロピオネートなどがある。

【0052】燐酸系ではトリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4-4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(モノおよび/またはジ)フェニルホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-メチルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトがある。上記酸化防止剤から少なくとも1種類以上の添加することが望ましい。

【0053】さらに透明電極との接着性を向上させるためにシランカップリング剤を樹脂分に対して0.1~10%重量分添加することも可能である。シランカップリング剤の化学構造としてはγ-(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-アリノプロビルトリメトキシシラン等が挙げられるが、好ましくは一般式XSiY<sub>3</sub>(Xは反応性有機官能基、Yは加水分解性基)で表される化合物、中でもエポキシ系のシランカップリング剤、たとえばγ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、特に、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシランを添加することで接着性はもとより耐熱性も向上するためより好ましい。

【0054】反応性有機官能基Xとしては、アミノ基、γ-グリシドキシプロビル基、ビニル基、メタクリル基、メルカプト基、クロル基などが、加水分解性基Yとしてはメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基などが好ましい例として挙げられ、特にXとしてはγ-グリシドキシプロビル基が、Yとしてはメトキシ基が好ましい。

【0055】更に透明薄膜層202中に酸化珪素のよう

な微粒子を添加してもよい。添加される微粒子としては、酸化珪素以外にも酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化アルミニウムを添加することができる。

【0056】また、添加される粒子の平均粒径は、好ましくは $1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

【0057】微粒子を添加する場合には、多く添加されすぎると光起電力素子中に十分な光が到達しない場合があるので、好ましくは0.1wt%～20wt%程度、より好ましくは0.2wt%～10wt%程度の量含有される。

【0058】微粒子の含有によって適度に入射光が散乱されることで変換効率を一層向上させることができるとともに、透明薄膜層の硬度を増すことができ、より一層保護層としての効果、たとえば耐候性を高めることができる。

【0059】微粒子は樹脂中に含有させた後塗布しても良いし、樹脂を塗布した後に散布しても良い。

【0060】裏面の被覆フィルム206は光起電力素子201の導電性基体と外部との電気的絶縁を保つために設けられている。材料としては、導電性基体と十分な電気絶縁性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。好適に用いられるフィルムとしては、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

【0061】図中、光起電力素子201の下側の充填材205は光起電力素子201と裏面の被覆フィルム206との接着を図るためのものである。材料としては、導電性基板と十分な接着性を確保でき、しかも長期耐久性に優れ熱膨張、熱収縮に耐えられる、柔軟性を兼ね備えた材料が好ましい。好適に用いられる材料としては、EVA、ポリビニルブチラル等ホットメルト材、両面テープ、柔軟性を有するエポキシ接着剤が挙げられる。また、表面側の充填材202と同じ材料としてもよいのはもちろんである。

【0062】太陽電池モジュールが高温で使用される場合、例えば屋根材一体型などでは高温下での接着を確実にするために、架橋することがより好ましい。EVAなどの架橋法としては、有機過酸化物を用いる方法が一般的である。

【0063】裏面の被覆フィルムの外側には、太陽電池モジュールの機械的強度を増すために、あるいは、温度変化による歪、ソリを防止するために、補強板を張り付けても良い。例えば、銅板、プラスチック板、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）板が好ましい。

【0064】一方、上記表面被覆構成の太陽電池モジュールで光起電力素子に到達する光量の減少をなるべく抑えるために、透明薄膜層202、透明充填材203、表面透明フィルム204を積層した表面被覆の光透過率は、400nm以上800nm以下の可視光波長領域に

おいて80%以上であることが望ましく、90%以上であることがより望ましい。また、大気からの光の入射を容易にするために、屈折率が1.1から2.0であることが好ましく、1.1から1.6であることがより好ましい。

【0065】以上述べた光起電力素子、透明薄膜層、充填材樹脂、表面フィルム、裏面被覆材を用いて太陽電池モジュールとする方法を次に説明する。

【0066】光起電力素子受光面に溶剤に溶かした透明薄膜樹脂をコーティングする方法としては光起電力素子を浸け込む方法、エアースプレーにて霧状にして塗布する方法、エアレススプレーにて液状で塗布する方法等が挙げられ、いずれの場合も溶剤を蒸発させながら、または蒸発させてから樹脂を架橋する。または、粉体状の樹脂を素子表面に均一に静電吸着後加熱し架橋させる方法を用いてもよい。

【0067】充填材樹脂203で光起電力素子受光面を被覆するには、溶剤に溶かした充填材を塗布した後溶剤を蒸発させる方法、粉体状の充填材を素子表面に均一に付着させ加熱溶融する方法、加熱溶融させた充填材をスリットから素子上に押し出す方法、加熱溶融させた充填材をスリットから押し出し充填材のシートを作製しこれを素子上に加熱圧着する方法などが挙げられる。

【0068】充填材を溶剤に溶かす場合は同時に、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の種々の添加剤を混合しておく。これを素子に塗布して乾燥する。また粉体状充填材を溶融する場合や充填材を溶融させて押し出す場合も予め添加剤を混入しておく必要がある。

【0069】充填材が素子上に予め形成されている場合は裏面に裏面充填材204、裏面被覆フィルム205を、表面に表面フィルム203を重ね加熱圧着することにより太陽電池モジュールを得る。補強板を設けるときは接着剤を介して裏面被覆フィルムに重ねて圧着すれば良く、これは前記工程と同時行っても、工程後に行っても構わない。

【0070】一方、充填材がシート状に成形されている場合は、素子と表面フィルムの間に挿入して同様に加熱圧着して太陽電池モジュールとすることができる。

【0071】加熱圧着の方法としては、真空ラミネーション、ロールラミネーションなどを種々選択して用いることができる。

【0072】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施例に何ら限定されるものではない。

【0073】（実施例1）

〔光起電力素子〕アモルファスシリコン（a-Si）太陽電池（光起電力素子）を製作する。作製手順を図3を用いて説明する。

【0074】洗浄したステンレス基板301上に、スパッタ法で裏面反射層302としてAl層(膜厚500nm)とZnO層(膜厚500nm)を順次形成する。ついで、プラズマCVD法により、 $\text{SiH}_4$ と $\text{PH}_3$ と $\text{H}_2$ の混合ガスからn型a-Si層を、 $\text{SiH}_4$ と $\text{H}_2$ の混合ガスからi型a-Si層を、 $\text{SiH}_4$ と $\text{BF}_3$ と $\text{H}_2$ の混合ガスからp型微結晶 $\mu\text{c-Si}$ 層を形成し、基板301側から順にn層膜厚15nm/i層膜厚400nm/p層膜厚10nm/n層膜厚10nm/i層膜厚80nm/p層膜厚10nmの層構成(nipnip)のタンデム型a-Si光電変換半導体層303を形成した。次に、透明導電層304として $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜(膜厚70nm)を、 $\text{O}_2$ 雰囲気下でInを抵抗加熱法で蒸着することによって形成した。

【0075】この後、光起電力素子の欠陥除去処理を行う。すなわち、電導度が50乃至70mSとなるように調整した塩化アルミニウムの水溶液中に、光起電力素子と、素子の透明導電層とが対向するように電極板を浸漬し、素子をアースとして電極板に3.5ボルトの正電位を2秒間印加することによりシャントしている部分の透明導電層を選択的に分解した。この処理により、光起電力素子のシャント抵抗は処理前 $1\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 乃至 $10\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であったのに対し、処理後 $50\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 乃至 $200\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ に改善された。

【0076】最後に、集電用のグリッド電極305を設ける。スクリーン印刷により形成された幅 $200\mu\text{m}$ の銅ペーストのライン上に沿って直径 $100\mu\text{m}$ の銅線を布線し、その上にクリーム半田をのせた後、半田を溶融させることにより銅線を銅ペースト上に固定し集電電極とした。マイナス側端子として銅タブをステンレス基板にステンレス半田を用いて取り付け、プラス側端子としては錫箔のテープを半田にて集電電極に取り付け出力端子306a、306bとし、光起電力素子を得た。

【0077】次に、太陽電池モジュールの作製方法を図4を用いて説明する。

〔被覆材〕透明薄膜樹脂層402としては、アクリル樹脂、無機ポリマーと $\epsilon$ -カプロラクタムでブロックされたヘキサメチレンジイソシアネートの混合樹脂100重量部に、シランカップリング剤として $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.8重量部添加したものをフィルムコートにより光起電力装置受光面に塗布し、加熱により溶剤を蒸発させ、樹脂を架橋させる。

【0078】透明な有機高分子樹脂層たる充填材403としては、EVA100重量部に対して、架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ビス(7-オクチルパーオキシ)ヘキサン3重量部、シランカップリング剤として $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量部、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン0.3重量部、光安定化剤としてビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリ

ジル)セバケート0.1重量部、酸化防止剤としてトリス(モノ-ノニルフェニル)フォスファイト0.2重量部を、それぞれ添加したものを加熱溶融させ、Tダイのスリットから押し出して成形した厚さ $460\mu\text{m}$ のシート状EVA(以下、EVAシート)を用いた。

【0079】最表面フィルム404としては下層の透明な有機高分子樹脂層との接着面をコロナ放電処理したETFEフィルム(一軸延伸、厚さ $38\mu\text{m}$ )を、裏面被覆材405としてはアルミラミネートテドラーフィルムを、補強板406としてはガルバリウム鋼板(亜鉛メッキ鋼板、厚さ0.3mm)を用いた。

【0080】〔ラミネーション〕上記樹脂によりコーティングされた光起電力素子401を図4の構成でラミネートした。すなわち、光起電力素子受光面の透明薄膜層に上記EVAシートと表面フィルムを、裏側にEVAシートとアルミラミネートテドラーフィルムと補強板を重ね、真空ラミネート装置を用いて加圧脱気しながら $150^\circ\text{C}$ で30分加熱した。

以上の工程により、本発明を実施した太陽電池モジュールを得た。

【0081】(実施例2)実施例1に於いて、薄膜樹脂層の架橋に用いられるイソシアネートモノマーを1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンにした以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0082】(実施例3)実施例1に於いて、充填剤のEVAのかわりにEEAを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを作製した。

【0083】(実施例4)実施例1に於いて、シランカップリング剤として $\gamma$ -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランを透明薄膜樹脂層に用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0084】(実施例5)実施例1に於いて、シランカップリング剤として $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを薄膜樹脂層に用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0085】(実施例6)実施例1に於いて、イソシアネートのブロック体にMEKオキシムを用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0086】(実施例7)実施例1に於いて、シランカップリング剤として $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランを透明薄膜樹脂層に用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0087】(実施例8)実施例1に於いて、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の酸化珪素を5wt%薄膜樹脂層に用いた以外は同様にして、太陽電池モジュールを得た。

【0088】(比較例1)実施例1に於いて、シランカップリング剤を透明薄膜樹脂層に添加しない以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0089】(比較例2)実施例1に於いて、薄膜樹脂層を使用せず薄膜樹脂層のかわりにEVA $460\mu\text{m}$ を

用いた以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0090】(比較例3)実施例1に於いて、薄膜樹脂層を用いない以外は全く同様にして太陽電池モジュールを得た。

【0091】(評価方法)上記実施例及び比較例で作製した太陽電池モジュールについて以下の項目について評価を行った。

【0092】(1) 燃焼性

太陽電池モジュールを水平に22°傾いたデッキ上に設置し、太陽電池モジュールの表面被覆材側に760±28℃のガスバーナー炎を10分間当てる。○：炎の広がりサンプル先端から6フィートを越えない場合、×：炎の広がりサンプル先端から6フィートを越える場合。

【0093】(2) 耐熱性

太陽電池モジュールの表面被覆材を150℃の雰囲気中に15時間放置し、波長400nmの光透過率の変化を観察した。○：黄変しない(透過率の低下10%未満)、×：黄変する(透過率の低下10%以上)。

【0094】(3) 接着性

JISK5400 8.5.2に準拠する方法により、透明薄膜樹脂層と透明電極層の密着力を評価した。即ち、○：全く剥離が見られなかった場合、×：剥離が見られる場合。

【0095】(4) 温度変化に対する耐久性

太陽電池モジュールを、雰囲気温度-40度/時間：雰囲気温度85度、湿度85%/時間からなる試験サイクルを20回繰り返した後、当該太陽電池モジュールの外観を目視により評価した。試験結果は、以下の評価基準で表1に示す。即ち、◎：外観の変化の全くない場合、○：外観の変化が多少あるが実用上さしつかえない場合、×：外観上、信頼性を大きく損なう剥離、亀裂、着

色が見られる場合。

【0096】(5) 耐候性

サンシャインウエザーメーターに太陽電池モジュールを投入し、光照射及び降雨サイクルにより5000時間施す加速耐候性試験を行ない、該太陽電池モジュールの外観上の変化を評価した。外観上の変化の評価は目視で行ない、評価結果は以下の評価基準で示した。即ち、◎：外観に全く変化のない場合、○：外観上に多少の変化は見られるが実用上採用に値する程度である場合、×：剥離、亀裂、着色等が見られ採用に値しない場合。

【0097】(6) 電気絶縁性

太陽電池モジュールのプラス極とマイナス極を短絡した。短絡端子と補強材間にDC電圧(ハイポットテスター)を接続し2200Vを印加したときの漏れ電流を測定し、その電流値が50μAを越えたものを不合格とした。表1に合格は○、不合格は×で示した。

【0098】(7) 耐スクラッチ試験

図5に示すような方法で金属部材鋭角部にて太陽電池モジュール表面の最も凹の部分に2ボンド、5ボンド加重で1分間静止した後に引っ掻き、引っ掻き後のモジュールを伝導度3000Ω・cmの電解質溶液に浸して、素子と溶液との間に2200Vの電圧を印加したときの漏れ電流によって表面被覆材の電気絶縁性を評価した。漏れ電流が50μAを越えた場合を不合格とした。表には6ボンド合格を○、2ボンド合格を△、不合格を×で示した。

【0099】図5において、601は太陽電池モジュールの受光面側、602は金属部材で厚さtを1mmとした。耐スクラッチ試験は矢印Fの方向に加重した状態で矢印Pの方向に金属部材602を移動して行った。以上の評価結果を表1に示す。

【0100】

【表1】

|      | 燃焼性 | 耐熱性 | 接着性 | 耐久性 | 耐候性 | 電気絶縁性 | 耐スクラッチ性 |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|---------|
| 実施例1 | ○   | ○   | ○   | ◎   | ◎   | ○     | ○       |
| 実施例2 | ○   | ○   | ○   | ◎   | ◎   | ○     | ○       |
| 実施例3 | ○   | ○   | ○   | ◎   | ◎   | ○     | ○       |
| 実施例4 | ○   | ×   | ○   | ○   | ○   | ○     | ○       |
| 実施例5 | ○   | ×   | ○   | ○   | ◎   | ○     | ○       |
| 実施例6 | ○   | ×   | ○   | ○   | ○   | ○     | ○       |
| 実施例7 | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○     | ○       |
| 実施例8 | ○   | ○   | ○   | ○   | ◎   | ○     | ◎       |
| 比較例1 | ○   | ×   | ×   | ×   | ×   | ×     | ×       |
| 比較例2 | ×   | ×   | —   | ○   | ○   | ○     | ○       |
| 比較例3 | ○   | ○   | —   | ○   | ○   | ×     | ×       |

【0101】表1から明らかなように、シランカップリング剤を含有した透明薄膜樹脂層を導入し、EVAの含有量を削減することで、高温下での使用時の透明電極や上に積層された透明有機樹脂層との密着性を向上することはもちろんのこと、表面被覆材の黄変を抑制する効果がみられた。とくにシランカップリング剤の中でもエポキシ系のシランカップリング剤を用いることで優れた結果が得られる。表面被覆材の黄変は、EVAが酸化劣化時に酢酸を遊離し、この遊離酢酸により薄膜樹脂層に残存するεカプロラクタムと反応し黄変すると予想される。エポキシ系シランカップリング剤を添加することで、発生した酸を捕捉することができ、黄変をさらに抑制できる。

【0102】また、EVAのかわりにEEAを用いた場合でも、EEAの酸分解反応では酸の発生が起らないため、表面被覆材の黄変は抑制される。しかし、MEKオキシムでは、エポキシ系シランカップリング剤の黄変抑制効果は見られるものの、塗膜を加熱形成中にMEKオキシムが分解し反応性の高い窒素化合物を生成するため、εカプロラクタム使用した場合よりも黄変しやすく、長期間使用においては黄変することもある。

【0103】その他試験に関しては、いずれの実施例も温度変化に対する耐久性、耐候性試験等の環境試験においても、基板または上に積層された有機樹脂層とも剥離

するなどの外観上の変化も見られない。また、電気絶縁性も初期状態はもちろんのこと、種々の試験後においても十分に外部との絶縁性を保つことができ、長期間安全に使用できる太陽電池モジュールとすることができる。

【0104】

【発明の効果】本発明によれば、半導体素子の少なくとも光入射側表面が透明樹脂層と一層以上の透明な有機高分子樹脂層とで封止されている太陽電池モジュールのような半導体装置に於いて、前記透明樹脂層にシランカップリング剤、特に一般式 $XSiY_3$ （Xは反応性有機官能基、Yは加水分解性基）で表される化合物を添加することにより、直射日光照射時のように太陽電池モジュールが高温になる際の表面被覆材の変形・剥離を抑える、耐熱性に優れた被覆を提供できるのはもちろんのこと、太陽電池被覆材の黄変による太陽電池特性の低下を抑制できる、耐熱性に優れた被覆材を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】半導体装置の一例としての太陽電池モジュールの構成例を説明するための概略的断面構造図である。

【図2】半導体装置の一例としての太陽電池モジュールの構成例を説明するための概略的断面構造図である。

【図3】半導体装置の一例としての太陽電池モジュールに適用可能な光起電力素子の構成の一例を説明するための概略的断面構造図である。

【図4】半導体装置の一例としての太陽電池モジュールの構成例を説明するための概略的断面構造図である。

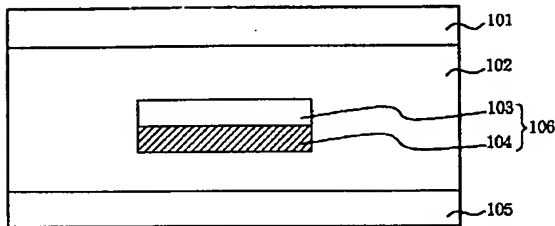
【図5】耐スクラッチ試験における引っ掻きの方法を示す概略図である。

【符号の説明】

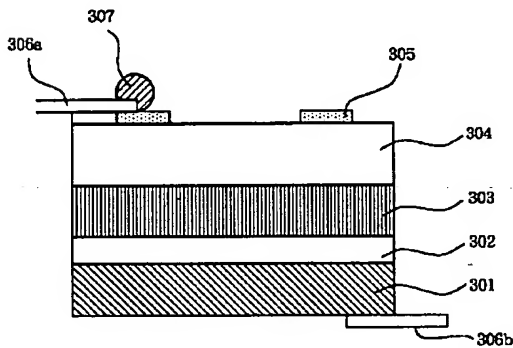
101 フッ化物重合体薄膜層（表面フィルム）、  
102 熱可塑性透明有機樹脂、  
103 透明薄膜樹脂層、  
104 光起電力素子、  
105 絶縁体層、  
201、401 光起電力素子、  
202 透明薄膜樹脂層、  
203、403 表面充填材、  
204、404 表面フィルム、

205 裏面充填材、  
206、405 裏面被覆フィルム、  
301 導電性基体、  
302 裏面反射層、  
303 半導体光活性層、  
304 透明導電層、  
305 集電電極、  
306a プラス側出力端子、  
306b マイナス側出力端子、  
307 半田、  
402 透明薄膜樹脂層（充填材樹脂）、  
406 補強板、  
601 金属部材、  
602 太陽電池モジュールの受光面。

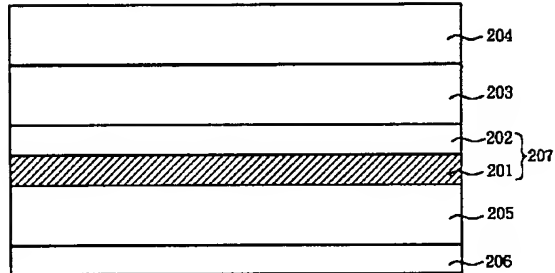
【図1】



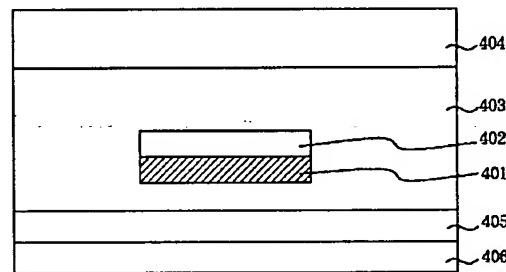
【図3】



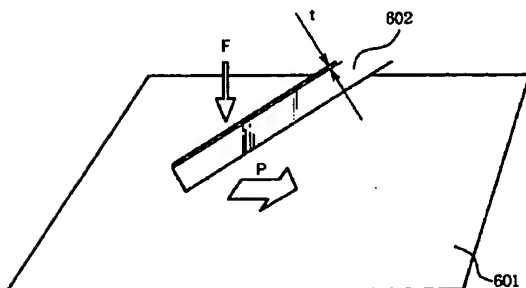
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 聡  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 片岡 一郎  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ  
ン株式会社内



THIS PAGE BLANK (USPTO)